

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-264610

(43)Date of publication of application : 25.11.1991

(51)Int.Cl.

B22F 9/12

B01J 19/08

B22F 1/02

(21)Application number : 02-065419

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 15.03.1990

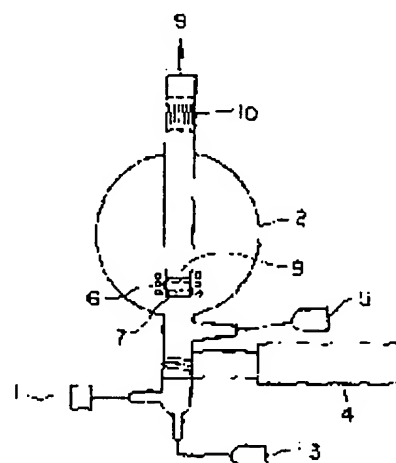
(72)Inventor : ANZAI HIROSHI

(54) MANUFACTURE OF SUPER FINE PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent joining among super fine particles and change in the quality caused by oxidation and contamination at the time of taking out these in the air by executing vapor phase growth to the super fine particles under plasma polymerizing atmosphere of organic monomer.

CONSTITUTION: The reaction vessel 2 is evacuated while causing carrier gas to flow into a reaction vessel 2 from a cylinder 3. By impressing electric field from high frequency electric source 4 to the carrier gas reduced with the pressure, the plasma is generated. At the same time, the organic monomer is introduced from a tank 5. Metal kind 8 in a crucible 7 heated with an induction coil 6 for heating is vaporized and also coated with the plasma polymerized film. Successively, this is collected in a collecting system 10 at the vacuum evacuating system 9 side as the plasma polymerized film coated super fine particles. By this method, the surface protecting coating is formed to the super fine particles under keeping state at the time of developing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月25日

B 22 F 9/12
B 01 J 19/08
B 22 F 1/02

Z 7511-4K
K 6345-4G
B 7511-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 超微粒子の製造方法

⑯ 特 願 平2-65419

⑰ 出 願 平2(1990)3月15日

⑱ 発 明 者 安 斉 博 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

超微粒子の製造方法

2 特許請求の範囲

1. 金属、合金または金属化合物から気相生成法で超微粒子を生成させるに際し、有機物モノマーのプラズマ重合雰囲気中で超微粒子を気相生成させることを特徴とする超微粒子の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超微粒子の製造方法に関する。更に詳しくは、金属類からの気相生成法による超微粒子の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

金属、合金、金属化合物などの金属類を種々の熱源によって蒸発させ、原子状態またはクラスター状態となし、それがキャリアーガスによって冷却される過程で凝集し、超微粒子を形成する気相生成法が従来から行われており、その際不活性ガ

ス中で蒸発させると金属超微粒子が、また反応性ガス中で蒸発させると各種セラミックス超微粒子がそれぞれ生成する。

このようにして行われる超微粒子の気相生成法においては、超微粒子の生成後期または捕集時に超微粒子の表面活性により粒子同志が合体したり、あるいは大気中に取り出されたときに酸化されたり、汚染されたりするという問題がみられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、超微粒子同志の合体を防止しかつそれが大気中に取り出されたとき酸化、汚染などの変質を生じさせない超微粒子の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

かかる本発明の目的は、気相生成した超微粒子の表面を有機物モノマーのプラズマ重合膜で被覆することにより達成されることが見出された。

従って、本発明は超微粒子の製造方法に係り、超微粒子の製造は、金属、合金または金属化合物から気相生成法で超微粒子を生成させるに際し、

有機物モノマーのプラズマ重合雰囲気中で超微粒子を気相生成させることにより行われる。

超微粒子形成原料となる金属としては、例えば Fe、Co、Ni、Ag、Au、Sn、V、V、Cr、Mn、Al、Cu、Ptなどが、合金としては例えば Fe-Ni、Fe-Co、Co-Niなどが、また金属化合物としては例えば SiH_4 、 TiCl_4 、 InCl_3 、 SiCl_4 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 VC 、 MoCl_5 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ などがそれぞれ用いられる。

これらの金属類を種々の熱源で加熱蒸発させ、それを冷却して超微粒子を形成させ、同時にプラズマ重合膜を形成させる際に用いられるキャリアーガスとしては、アルゴン、窒素、水素などの不活性ガスあるいはアルゴン-酸素混合ガス、水素-アンモニア混合ガス、水素-アンモニア-二酸化炭素混合ガスなどの反応性ガスが、それぞれ全圧約 1~100Pa で用いられる。反応性ガスの場合、例えばアルゴン-酸素混合ガスでは酸素の分圧が全圧の約 5~50% のとき、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 VO_2 、 MoO_3 、 CrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの金属酸化物(セ

ラミックス)超微粒子を、また水素-アンモニア混合ガスではアンモニアの分圧が全圧の約 10% 以上のとき、 Fe_3N 、 Si_3N_4 、 Al_3N などの金属窒化物(セラミックス)超微粒子をそれぞれ生成させる。

この際の有機物モノマーのプラズマ重合雰囲気中での超微粒子の気相生成は、次のようにして行われる。即ち、キャリアーガスを流しながら反応容器内を真空排気し、0.1Torr程度に減圧したキャリアーガスに高周波電源から電界を印加すると、キャリアーガスはイオン化してプラズマを形成する。そのプラズマ発生域内にセットした金属類蒸気はイオンと衝突して冷却され、合体して粒成長し、超微粒子を形成する。それと同時に、プラズマ発生域内に有機物モノマーを導入すると、生成した超微粒子の表面はプラズマ重合膜によって被覆される。

図面の第 1 図は、本発明方法の一態様の概要図であり、真空計 1 を備えた反応容器 2 内にキャリアーガスポンプ 3 からキャリアーガスを流しながら真空排気し、減圧したキャリアーガスに高周波

- 3 -

電源 4 から電界を印加してプラズマを発生させ、それと同時に有機物モノマータンク 5 から有機物モノマーを導入すると、加熱用誘導コイル 6 によって加熱されたルツボ 7 内に収容されていた金属類 8 は蒸発すると共にプラズマ重合膜によって被覆され、真空排気系 9 側の捕集系 10 でプラズマ重合膜被覆超微粒子として捕集される。

プラズマ重合膜被覆形成に用いられる有機物モノマーとしては、例えばエチレン、アセチレン、ベンゼン、スチレン、メタン、エタン、シクロヘキサン、酢酸ビニル、メチルアクリレート、ヘキサメチルジシラン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、クロロトリフルオロエチレンなどが用いられ、生成した超微粒子の表面に約 20Å 以上の被膜を形成させる。

〔発明の効果〕

本発明方法においては、次のような効果が奏せられる。

(1)超微粒子は、その生成時の状態のままで、

- 4 -

表面保護被覆を形成させることができる。

(2)形成された表面保護被覆は、超微粒子同志の合体を防止しかつ大気中に取り出されても酸化や汚染などの変質を起さない。

(3)一般の気相法による超微粒子の生成では、粒径のコントロールが殆んど不可能で、数 100Å 程度迄粒成長してしまうが、本発明方法によれば、表面保護被覆膜が粒成長を抑える効果をも示すため、金属類の蒸発速度とモノマーの流量とをコントロールすることにより、数 10~数 100Å の範囲内で粒径をコントロールすることができる。このような粒径範囲では、超微粒子の物性が粒径によっては大きく左右される。

(4)機能性重合膜で表面被覆することにより、超微粒子表面に種々の機能を付与することができる。

〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

第 1 図に示された装置を用い、まず装置内の全

混合ガス圧力を約10Paに制御する。混合ガスは、酸素分圧4Paのアルゴンガスで、それを約10 m^3 /分の流量で流している。そこに、周波数13.56MHzの高周波を有効電力10Wで印加してプラズマ放電させ、その状態でスチレンモノマーガスを約5 m^3 /分の流量で流しながらSnを蒸発させると、膜厚約20Å以上のスチレンプラズマ重合膜で表面被覆された、粒径約100Å以上の SnO_2 超微粒子が得られた。得られた超微粒子は合体せず、それぞれが孤立粒子として存在していた。また、その超微粒子は、TEM(透過型電子顕微鏡)観察および電子線回折により、不純物を含んでいないことが確認された。

実施例 2

実施例 1 において、混合ガスの代わりに同圧のアルゴンガスを、スチレンモノマーガスの代わりに同量のエチレンモノマーガスを、またSnの代わりにFeをそれぞれ用いると、膜厚約20Åのエチレンプラズマ重合膜で表面被覆された、粒径約100ÅのFe超微粒子が得られた。得られた超微粒子は

合体せず、それぞれが孤立粒子として存在していた。その超微粒子は、TEM観察、電子線回折および磁気的特性により、不純物を含んでいないこと、また大気中に取り出しても酸化されないことが確認された。

実施例 3

第1図に示された装置を用い、まず装置内の全混合ガス圧力を約100Paに制御する。混合ガスは、アンモニア分圧22.5Pa、二酸化炭素分圧2.5Paの水素ガスで、それを約100 m^3 /分の流量で流している。そこに、周波数13.56MHzの高周波を有効電力80Wで印加してプラズマ放電させ、その状態でエチレンモノマーガスを約50 m^3 /分の流量で流しながら $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ を蒸発させると、膜厚約20Å以上のエチレンプラズマ重合膜で表面被覆された、粒径約100Å以上の Fe_3N 超微粒子が得られた。得られた超微粒子は合体せず、それぞれが孤立粒子として存在していた。その超微粒子は、TEM観察、電子線回折および磁気的特性により、不純物を含んでいないこと、また大気中に取り出しても酸化

- 7 -

されないことが確認された。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法の一態様の概要図である。

(符号の説明)

- 2.....反応容器
- 3.....キャリアガスポンプ
- 4.....高周波電源
- 5.....有機物モノマータンク
- 7.....ルツボ
- 8.....熔融金属類
- 10.....超微粒子捕集系

代理人

弁理士 吉田 俊夫

第1図

